

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-195485

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

C11D 3/08
 C11D 3/12
 C11D 10/06
 C11D 11/00
 C11D 11/04
 C11D 17/06

(21)Application number : 09-003854

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 13.01.1997

(72)Inventor : MURAKAMI YASUHIRO
 TANIMOTO HITOSHI

(54) PRODUCTION OF GRANULAR DETERGENT COMPOSITION HAVING HIGH BULK DENSITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition exhibiting excellent cleaning performance by drying and granulating a slurry containing an anionic surfactant and a crystalline silicate coated with a soap-containing composition as essential components.

SOLUTION: This composition can be produced by preparing a slurry containing (A) a crystalline silicate coated with a soap-containing composition and (B) an anionic surfactant as essential components, drying the slurry and granulating the dried product. Preferably, the weight of the soap-containing composition to be used for the coating in the component A is 20-50wt.% based on the crystalline silicate and the amounts of the components A and B in the final detergent composition are 1-8wt.% and 15-30wt.%, respectively. The crystalline silicate preferably has a composition of the formula (M is a group Ia element of the periodic table; Me is one or more elements selected from a group IIa element, a group IIb element, etc., of the periodic table; y/x is 1.0-1.8; z/x is 0.01-1.0; n/m is 0.5-2.0; (w) is 0-20).

$$x (M_2O) \cdot y (SiO_2) \cdot z (Me_2O) \cdot w (H_2O)$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 29.01.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the manufacture approach of a granular detergent constituent whenever [high bulk density / which is characterized by including the process which prepares the slurry which contains as indispensable the crystalline silicate (a) and the anionic surfactant (b) which were covered with the process which covers crystalline silicate with the constituent containing soap, and the constituent containing soap, and the process which curns the product which dried and prepared the slurry concerned].

[Claim 2] The weight of the constituent containing soap is the manufacture approach of a granular detergent constituent to crystalline silicate whenever [according to claim 1 high bulk density / it is / high bulk density / 20 - 50 % of the weight].

[Claim 3] It is the manufacture approach of a granular detergent constituent whenever [according to claim 1 or 2 high bulk density / in which crystalline silicate has the following presentation].

$x(M_2O) + y(SiO_2) + z(MemOn) + w(H_2O)$

The inside of [type, Ia group element Me of M:periodic table: Express at least one sort of element $y/x=1.0-1.8$ $z/x=0.01-1.0$ $n/m=0.5-2.0$ $w=0-20$ chosen from the IIa group element, the IIb group element, the IIIa group element, IVa group element, or XIII group element of the periodic table.]

[Claim 4] It is the manufacture approach of a granular detergent constituent whenever [given in any 1 term high bulk density / of claims 1-3 whose loadings of the covered crystalline silicate (a) are 1 - 8 % of the weight in the last detergent constituent].

[Claim 5] It is the manufacture approach of a granular detergent constituent whenever [given in any 1 term high bulk density / of claims 1-4 whose loadings of an anionic surfactant (b) are 20 - 40 % of the weight in the last detergent constituent].

[Claim 6] It is a granular detergent constituent whenever [high bulk density / which is characterized by containing as indispensable the crystalline silicate (a) and the anionic surfactant (b) which were covered with the constituent containing soap].

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a granular detergent constituent whenever [high bulk density].

[0002]

[Description of the Prior Art] In response to change and the social request of a consumer's lifestyle, the detergent for garments shows progress of miniaturization of a product, phosphorus-free-izing, an activity of a biodegradability raw material, etc., and is concentrated on by the development which took the other environmental problem, energy saving, saving resources, etc. into consideration as the improvement in the washing engine performance also with the fundamental ED being natural. For example, in miniaturization of a product, it shifted to the detergent to which it is various approaches, such as a granulation, and densification of this low consistency detergent was carried out late in the 1980s from the low consistency detergent prepared by the conventional spray drying method etc. Moreover, it sets to phosphorus-free-ization, the loadings of a condensed phosphate come to be substantially reduced or deleted from the problem of eutrophication of an environmental water area, and the nonphosphate detergent using the zeolite which has the specific crystal structure instead of a condensed phosphate has come to occupy the mainstream in current.

[0003] Development of the crystalline silicate which has the specific crystal structure which has the alkali buffer capacity and builder ability which development which, on the other hand, aimed at the further improvement in the washing engine performance with the natural thing is also energetically performed, for example, were excellent etc. is mentioned. However, whenever [high bulk density / which blended such crystalline silicate], when a part of crystal structure of crystalline silicate collapsed with moisture in a detergent, a detergency may decline and there was constraint of the presentation of crystalline silicate, the combination approach, etc. until now.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although this invention persons proposed the approach of adding the crystalline silicate which has a specific particle size as the preparation approach of a detergent before whenever [high bulk density / containing crystalline silicate] in case a spray drying particle is corned, and the approach of blending into a slurry the crystalline silicate which has a specific presentation Both these approaches are controlling breaking of the crystal structure of crystalline silicate, and aimed at controlling lowering of the detergency after saving at generation and the long period of time of a water-insoluble object. However, the detergent constituent obtained by these approaches cannot demonstrate the engine performance of crystalline silicate in the expected washing engine performance to the maximum extent, and the field of improvement in a detergency was not necessarily enough as it.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Whenever [high bulk density / which is wholeheartedly obtained by corning the product which dried and prepared the slurry which contains as indispensable the crystalline silicate and (b) anionic surfactant which were covered with the constituent containing (a) soap as a result of research that the above-mentioned problem should be solved], a granular detergent finds out excelling in the washing engine performance, and these researchers came to complete this invention.

[0006] That is, the manufacture approach of a granular detergent constituent is offered whenever [high bulk density / which is characterized by for this invention to include the process which prepares the slurry which contains as indispensable the crystalline silicate (a) and the anionic surfactant (b) which were covered with the process which covers crystalline silicate with the constituent containing soap, and the constituent containing soap, and the process which corns the product which dried and prepared the slurry concerned].

[0007] Moreover, a granular detergent constituent is offered whenever [high bulk density / which is characterized by this invention containing as indispensable the crystalline silicate (a) and the anionic surfactant

(b) which were covered with the constituent containing soap].

[0008] The description of the manufacture approach of this invention covering the product which dried and prepared the slurry which contains the crystalline silicate (a) and the anionic surfactant (b) which were covered with the constituent containing soap as an indispensable component is carried out. The weight of the constituent containing the soap which covers crystalline silicate. The loadings of the crystalline silicate (a) covered with the constituent which contains the soap in the inside of 20 - 50 % of the weight and the last detergent constituent to crystalline silicate, and an anionic surfactant (b) respectively 1 - 8 % of the weight, 15 - 30 % of the weight is desirable, and, as for the crystalline silicate further used for this invention, what has the following presentations is desirable.

[0009] $x(\text{M}_2\text{O}) + y(\text{SiO}_2) - z(\text{MemOn}) - w(\text{H}_2\text{O})$

The inside of [type, Ia group element Me of M:periodic table: Express at least one sort of element $y/x=1.0-1.8$ $z/x=0.01-1.0$ $n/m=0.5-2.0$ $w=0-20$ chosen from the IIa group element, the IIb group element, the IIIa group element, IVa group element, or VIII group element of the periodic table.]

[0010] The crystalline silicate expressed with the above-mentioned general formula used for this invention shows 11 or more pH in dispersion liquid 0.1% of the weight, and shows the outstanding alkali ability. Moreover, alkali buffer capacity [as / whose amount until it adds the hydrochloric acid of a decinormal in this solution further and pH is set to 10 pH of the solution after having performed stirring for 3 minutes after adding 0.1g of crystalline silicate to 1l. ion exchange water, and fully dissolving or distributing silicate is 11 or more, and is at least 3ml or more] is shown.

[0011] As crystalline silicate used for this invention, alkali-metal silicate is desirable and that whose $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (however, M expresses alkali metal.) is 1.0-2.6 is used especially. On the other hand, a detergency declines, and when it is 1.0 or less, powder physical properties may fall, and the silicate with which a S/N ratio exceeds 2.6 in this invention although $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ ratio (S/N ratio) of the crystalline silicate used by JP,60-227895,A is 1.9-4.0 requires caution.

[0012] In the above-mentioned general formula, M is chosen from Ia group element of the periodic table, and Na, K, etc. are mentioned as an Ia group element. these are independent — it is — for example, Na_2O and K_2O may be mixed and the M_2O component may be constituted. Me is chosen from IIa, IIb, IIIa, IVa, or the VIII group element of the periodic table, for example, Mg, calcium, Zn, Y, Ti, Zr, Fe, etc. are mentioned. Although especially these are not limited, they are Mg and calcium preferably from the point on a resource and insurance. moreover, these are independent — it is — two or more sorts may be mixed, for example, MgO , CaO , etc. may be mixed, and the MemOn component may be constituted. Moreover, in the crystalline silicate in this invention, you may be a hydrate and the range of the amount of hydration in this case is $w=0-20$.

[0013] Moreover, in the above-mentioned general formula, y/x is 1.0-1.8 and is 1.6-1.8 preferably. y/x has an adverse effect on the powder physical properties of detergent constituents, such as caking nature, less than by 1.0. If y/x exceeds 1.8, a detergency will decline. z/x is 0.01-1.0 and is 0.02-0.9 preferably. As for waterproof solubility, less than 0.01 are [z/x] insufficient, and if 1.0 is exceeded, ion-exchange ability becomes low and is inadequate as an ion exchanger. If x, and y and z are relation as shown in aforementioned y/x and aforementioned z/x , they will not be limited especially. In addition, when $x\text{M}_2\text{O}$ turns into $x'\text{Na}_2\text{O}-x''\text{K}_2\text{O}$ as mentioned above, x becomes $x'+x''$. Such relation is the same also in z in case a zMemOn component consists of two or more sorts of things. Moreover, $n/m=0.5-2.0$ show the number of oxygen ion configured in the element concerned, and are substantially chosen from the value of 0.5, and 1.0, 1.5 and 2.0.

[0014] The crystalline silicate in this invention consists of three components of M_2O , SiO_2 , and MemOn, as shown in the aforementioned general formula. Therefore, although each component is needed as the raw material in order to manufacture the crystalline silicate in this invention, a well-known compound is used suitably, without being limited especially in this invention. For example, as an M_2O component and a MemOn component, an independent or compound oxide, a hydroxide, salts, and the element content mineral concerned are used. [of each] [of the element concerned] As a raw material of an M_2O component, NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , and Na_2SO_4 grade are mentioned, and, specifically, CaCO_3 , and MgCO_3 and calcium $(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , ZrO_2 , a dolomite, etc. are mentioned as a raw material of a MemOn component. As SiO_2 component, a quartzite, a kaolin, talc, fused silica, silicate of soda, etc. are used.

[0015] The preparation approach of crystalline silicate expressed with said general formula in this invention mixes the above-mentioned raw material component by the predetermined quantitative ratio so that it may become the value of x of the crystalline silicate made into the object, and y and z, and the 500-1000 degrees C of the 300-1500 degrees C of the approaches of calcinating and crystallizing are usually preferably illustrated in 600-900 degrees C still more preferably. In this case, if crystallization is inadequate, and whenever [stoving temperature] is inferior to waterproof solubility in it at less than 300 degrees C and exceeds 1500 degrees C, a big and rough particle will be formed and ion-exchange ability will fall. Heating time is usually 0.1 - 24 hours.

Heating furnaces, such as an electric furnace and a gas furnace, can usually perform such baking.

[0016] The crystalline silicate expressed with said general formula in this invention is more than 100CaCO₃ mg/g and a thing which has 200 ~ 600CaCO₃ mg/g preferably at least as ion exchange capacity.

[0017] Moreover, Si elution volume to water is SiO₂. It is usually 110 or less mg/g in conversion, and is substantially insoluble in water. In addition, Si elution volume at the time of adding 2g of samples into 100g of ion exchange water substantially, in this invention, as it is insoluble in water, and stirring at 25 degrees C for 30 minutes is SiO₂. Although things usually fewer than 110 mg/g are said by conversion, in this invention, the thing of 100 or less mg/g is more desirable, when fulfilling this effectiveness.

[0018] in this invention, the crystalline silicate of the aforementioned presentation is independent, respectively -- it is -- two or more sorts can be used together and used.

[0019] By this invention, by using the above-mentioned crystalline silicate like a general formula, even if it blends with a detergent slurry, a suitable detergency can be obtained.

[0020] Although it is not necessary to grind the mean particle diameter of crystalline silicate to 100 micrometers and even a 500-micrometer thing can be blended by the manufacture approach of this invention since crystalline silicate is blended with a slurry, the mean particle diameter of crystalline silicate has desirable 5-100 micrometers, and its 10-80 micrometers are especially desirable. Moreover, as for especially crystalline silicate, it is desirable for the rate of a particle with a particle size of 125 micrometers or more to be 5 or less % of the weight 10 or less % of the weight.

[0021] or the manufacture approach of this invention uses as an indispensable component the crystalline silicate (a) and the anionic surface active agent (b) which were covered with the constituent containing soap, it prepares the slurry containing the arbitration component blended if needed, for example, a detergent builder, a water softener, and an anti-redeposition agent and it dries by the well-known approach, for example, drum desiccation, flush drying, and vacuum thin film desiccation -- desirable -- a counterflow type spray dryer etc. -- as a spray-drying particle -- a desiccation detergent -- the ground prepares.

[0022] Although the crystalline silicate contained in this slurry is covered with the constituent containing soap, the approaches with that coat approach following, for example are mentioned. Crystalline silicate is thrown in and ground to a vibration mill. In order to make it the viscosity which can be sprayed in the middle of this grinding process, the fatty acid heated more than the melting point is sprayed, and it is adhered and developed by the front face of crystalline silicate. All or some of this fatty acid changes with the alkalinity of crystalline silicate to soap then. As a fatty acid used as soap, unsaturated fatty acid, such as saturated fatty acid, such as a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, and stearic acid, and oleic acid, is mentioned. Moreover, the fatty acid originating in the animality or vegetable fat and oil of palm oil, palm oil, olive oil, beef tallow, fish oil, etc. can be used. These may be independent, or may mix and use two or more sorts.

[0023] Moreover, although the indispensable component of the constituent which covers crystalline silicate is soap, it is possible to add the component which can maintain sufficient coat nature for the crystal structure of crystalline silicate not to collapse with the moisture in a slurry. A fatty acid is able to mention a nonionic surfactant and to cover with the alkalinity of crystalline silicate as this kind of an additive, with the constituent which is spraying a fatty acid and a nonionic surfactant in the middle of the grinding process of crystalline silicate, and contains soap, taking changing to soap into consideration. As such a nonionic surface active agent, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, etc. are mentioned. concrete -- carbon numbers 10-20 -- 5-15 average addition mols, the polyoxyethylene alkyl ether made to add by 6-12 preferably are preferably mentioned to the alcohol of the 1st class or the 2nd class in ethyleneoxide by the straight chain or branched chain of carbon numbers 10-16 and the average carbon numbers 12-14. Although the polyoxyethylene alkyl ether of the above-mentioned publication generally contains the alkyl ether of the number of ethyleneoxide low addition mols so much, it is desirable for a 0-3-mol addition product to use 25 or less % of the weight of a thing preferably 35 or less % of the weight. In addition, as a nonionic surface active agent, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, polyoxy-ethylene-glycol fatty acid ester, polyoxyethylene castor oil, an alkyl glycoside higher-fatty-acid alkanol amide, etc. are mentioned. If coat nature also with also adding these nonionic surfactants only by one kind and sufficient also adding by some kinds is maintainable, it will be satisfactory in any way. Moreover, if it is the flocculent of extent which crystalline silicate does not need to be covered for every particle, is covered so that the crystal structure may not collapse with the moisture in a slurry, and does not affect a next process, for example, desiccation or a granulation, it will be satisfactory in any way.

[0024] Since the crystalline silicate prepared by such approach is covered with the constituent containing soap, since there is nothing, that the crystal structure collapses with moisture in a slurry hardly needs to control the moisture content of a slurry from the field of the washing engine performance, but when a production side and a manufacture side are taken into consideration, the moisture content of a slurry has 35 ~ 50 desirable % of the

weight.

[0025] Moreover, the amount of coats to the crystalline silicate by the constituent containing soap It is 20 - 50 % of the weight to crystalline silicate. This amount of coats at less than 20 % of the weight It is not sufficient amount to control [be / it / under / slurry / setting] that the crystal structure of the crystalline silicate by moisture collapses. Moreover, if 50 % of the weight is exceeded, since the rate of dissolution at the time of wash of crystalline silicate will be delayed substantially, the alkali buffer capacity and builder ability of crystalline silicate will not fully be demonstrated and sufficient detergency will not be acquired, it is not [both] desirable.

[0026] Furthermore, if detergency with this are 1 - 8 % of the weight, and sufficient at less than 1 % of the weight in the last detergent constituent is not demonstrated and 8 % of the weight is exceeded, since the powder physical properties of the product which dried and prepared the slurry will get worse and the productivity in a subsequent granulation stroke will fall greatly, the loadings of the covered crystalline silicate (a) are not [both] desirable.

[0027] Moreover, the mean particle diameter of the covered crystalline silicate (a) has desirable 50 micrometers or less, and its 25 micrometers or less are more desirable.

[0028] As an anionic surfactant (b) which is the indispensable component contained in a slurry by this invention, if blended with a detergent, all can be used and it will not usually be limited. Specifically, the alkylbenzene sulfonates of 8-22, alkyl or an alkenyl ethereal sulfate salt, alkyl or an alkenyl sulfate, alpha-sulfo fatty-acid salt or an ester salt, an alpha olefin sulfonate, an alkane sulfonate, saturation or an unsaturated fatty acid salt, alkyl or alkenyl ether carboxylate, an amino acid mold surfactant, an N-acylamino acid mold surfactant, alkyl, alkenyl phosphoric ester, or its salt is illustrated for the carbon number of an alkyl chain.

[0029] The loadings in the last detergent constituent of these anionic surfactants (b) are 20 - 40 % of the weight, and if the detergency of a detergent is bad and exceeds 40 % of the weight whenever [high bulk density / to which these loadings were prepared from this slurry at less than 20 % of the weight], since the adhesiveness of the product which dried and prepared the slurry will go up greatly and the productivity in a granulation process falls, they are not [both] desirable.

[0030] subsequently, as an approach of coming the desiccation particle which dried and prepared the slurry containing the crystalline silicate (a) covered with the constituent containing soap, and an anionic surfactant (b) This desiccation particle is supplied to the agitation granulation machine of a vertical type or a horizontal type with other detergent raw materials. Furthermore, add a nonionic surfactant, after mixing the approach of carrying out agitation granulation, a spray drying particle and other detergent raw materials, and a nonionic surfactant with a kneader, a ribbon mixer, etc., with extruder, to the shape of a cylinder, carry out consolidation shaping or Consolidation shaping is carried out through between the rolls of two at the shape of a sheet, and the approach of granulating these consolidation Plastic solids with grinding granulating machines, such as a hammer mill, a cutter mill, and a speed mill, etc. is mentioned.

[0031] Although the manufacture approach of a granular detergent constituent is characterized by coming the product which dried and prepared the slurry which contains as indispensable the crystalline silicate (a) and the anionic surfactant (b) which were covered with the constituent containing soap as mentioned above whenever [high bulk density / of this invention] In the last detergent constituent, an arbitration component can be added in the phase of the arbitration at the inside of a slurry, the time of granulation, etc. so that the combination component of arbitration other than these indispensable components may be contained. As an arbitration component, detergent common components, such as bleaching agents, such as reducing agents, such as enzymes, such as anti-redeposition agents, such as water softeners, such as builders, such as a copolymer with crystallinity or amorphous aluminosilicate, a maleic anhydride, an acrylic acid, or an olefin, a nitrilotriacetic acid salt, an ethylenediaminetetraacetic acid salt, and citrate, and a carboxymethyl cellulose, a protease, an amylase, a cellulase, and lipase, and a sulfite, fault sodium carbonate, and fault sodium nitrate, a fluorescent brightener, and perfume, are mentioned.

[0032] Whenever [high bulk density / of this invention], the crystalline silicate (a) and the anionic surfactant which were covered with the constituent containing soap are contained as indispensable, crystalline silicate cannot collapse easily due to the effect of moisture, and a granular detergent constituent shows a good detergency.

[0033]

[Embodiment of the Invention] Although an example explains this invention to a detail more below, this invention is not limited to these examples.

[0034] The example 1 <preparation approach of crystalline silicate covered with constituent containing soap> crystallinity silicate is thrown into a HB-O mold vibration mill [Product made from central chemically-modified], and while carrying out fixed time amount grinding, the fatty acid which hits to 30% of the weight in a weight ratio to crystalline silicate, a nonionic surface active agent, and the mixture (it may be hereafter called a coating

constituent) of a polyethylene glycol are sprayed. A part changes to soap, consequently this in process and pulverizing crystallinity silicate is covered with the alkalinity of crystalline silicate by the constituent containing soap. [a fatty acid] Moreover, the amount of the coating constituent to crystalline silicate was changed, and various coat crystallinity silicate was obtained so that it might become a presentation as shown in a table 1.

[0035] O The presentation ** beef tallow (C 14-18) fatty-acid ** nonionic surface active agent of a coating constituent (polyoxyethylene alkyl ether, the average carbon number 12 of an alkyl group, 8.5 average addition mols of ethyleneoxide)

** Polyethylene glycol (average molecular weight 8000)

** /**/**=35/55/10 (weight ratio).

[0036] Constituent No.1 of the preparation > table 1 of a granular detergent constituent was prepared by the following approach whenever [< high bulk density]. Among the components shown in a table 1, the slurry of 45 % of the weight of water content is prepared, spray drying of it is carried out with a counterflow type spray dryer, and a powder particle is obtained from the component except the total loadings of 60% the minute and the enzyme of nonionic surfactant loadings [50% of] minute and crystallinity aluminosilicate loadings. Next, this prepared desiccation particle that carried out spray drying is supplied to a high speed mixer (churning tumbling granulator, the Fukae Industries make), 50% minute of the remaining minute and nonionic surfactants is added 20% of crystalline aluminosilicate loadings, and it corns, and a minute is added further 30% of crystalline aluminosilicate loadings, and it corns. Thus, by blending dryly the total loadings of the crystalline remaining aluminosilicate and an enzyme with the obtained powder, the granular detergent constituent was prepared whenever [high bulk density]. According to the above-mentioned scheme, the granular detergent constituent was prepared whenever [high bulk density] with each blending ratio of coal also about other constituents.

[0037] The washing trial was performed on condition that the following using the detergent constituent obtained by the <detergency-test> above. The result is shown in a table 1.

(Preparation of an artificial solid fabric) The artificial-pollution liquid of the following presentation was adhered to cloth, and the artificial solid fabric was prepared. Adhesion on the cloth of artificial-pollution liquid was performed by printing artificial-pollution liquid on cloth using a gravure roll coater. The process which artificial-pollution liquid is made to adhere to cloth, and produces an artificial solid fabric was performed in cel capacity of 58cm 3 / cm2, spreading rate 1.0 m/min, drying-temperature [of 100 degrees C], and drying-time 1 minute. [of a gravure roll] Cloth used cotton calico 2003 cloth (made in the Yagashira firm, 10cmx10cm).

[A presentation of artificial-pollution liquid]

A lauric acid A 0.44-% of the weight myristic acid A 3.09-% of the weight pentadecane acid A 2.31-% of the weight palmitic acid A 6.18-% of the weight heptadecanoic acid 0.44-% of the weight stearic acid 1.57-% of the weight oleic acid A 7.75-% of the weight triolein acid 13.06-% of the weight palmitic-acid n-hexadecyl 2.18-% of the weight squalene 6.53-% of the weight albumen lecithin liquid crystal object 1.94-% of the weight Kanuma red clay 8.11-% of the weight carbon black 0.01-% of the weight tap water Balance.

[0038] (Washing conditions and the assessment approach) Five 10cmx10cm artificial solid fabrics created above were put into 1l. of detergent water solutions for assessment, and TAGOTO meter washed by rotational frequency 100rpm. The washing conditions are as follows.

- Wash time amount 10 minute and detergent concentration 0.067% and hardness 4-degreeDH and water temperature 20 degree-C- Rinse. With tap water, for 5 minutes, the detergency measured the reflection factor in 550nm of the original cloth before contamination, and the contamination cloth before and behind washing with the account colorimeter of ** (Shimadzu make), asked for the rate of washing (%), and showed the measurement average of five sheets as a detergency by the degree type.

[0039]

[Equation 1]

$$\text{洗浄力 (\%)} = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

[0040]

[A table 1]

成分 (重量%)	組 成 物 No.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
LAS-Na塩	24.0	24.0	24.0	14.0	24.0	24.0	24.0	24.0
AS-Na塩	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
α -SFE-Na塩	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0
石 炭	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ノニオン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
結 晶 性 珪 酸 塩	3.0	5.0	7.0	5.0	0.0	3.0	5.0	5.0
被覆剤組成物	0.9	1.5	2.1	1.5	0.0	0.0	0.5	3.0
非 晶 性 珪 酸 塩	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
結晶性アルミノ珪酸塩	22.6	20.0	17.4	20.0	26.5	23.5	21.0	18.5
マレイン酸コポリマー	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
炭酸ナトリウム	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
炭酸カリウム	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫酸ナトリウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリエチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酵 素	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
蛍 光 染 料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
洗 浄 率 (%)	72.1	74.2	76.5	73.0	66.7	68.0	69.5	68.4

[0041] (Note) -LAS-Na salt: --- straight chain alkyl (C 10-13) benzenesulfonic acid sodium and AS-Na salt: --- sodium alkylsulfate (sulfation object of C12 alcoholic 50% and C14 alcoholic 50% mixed alcohol)
 - α -SFE-Na salt: --- α -sulfo fatty-acid methyl ester sodium and soap [of the carbon numbers 14-16 of an alkyl group]: --- beef tallow (C 14-18) fatty-acid sodium Nonion: --- polyoxyethylene alkyl ether [the thing which made an average of eight mols of ethyleneoxides add to Dobanol 23 (Mitsubishi Petrochemical make)]
 - crystalline silicate: --- $xM_2O-ySiO_2$ and zMe_2O-nH_2O , $x=1$, $y=1.8$, $z=0.02$, $w=0$, $M=K$, Na and $K/Na=0.03$, $Me=Mg$, calcium and $Mg/calcium=0.01$, and mean particle diameter --- ≈ 20 micrometer and, and amorphous silicate: No. 1 specific silicate [TOSO SANGYO CO., LTD. make and 44% of solid content
 - Maleic-acid copolymer: they are combination, enzyme: cellulase K (JP,63-264699,A publication) 1.0 % of the weight, and API-21 [1.0 by Showa Denko K.K.] % of the weight at 1/1 (weight ratio) about 70% of sodium salt, polyethylene-glycol: mean-molecular-weight 10000 and fluorescent dye: Tinopal CBS-X (Ciba-Geigy make), and the HOWAI tex SA [the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make] whenever [maleic-acid / acrylic-acid = 30 / 70 (mole ratio), mean-molecular-weight 60000, and neutralization].

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195485

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 1 1 D	3/08	C 1 1 D 3/08
	3/12	3/12
	10/06	10/06
	11/00	11/00
	11/04	11/04

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-3854	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成9年(1997) 1月13日	(72) 発明者	村上 泰寛 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	谷本 均 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 高嵩密度粒状洗剤組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より洗浄力に優れた結晶性珪酸塩を含有する高嵩密度洗剤組成物が得られる方法を提供する。

【解決手段】 石鹼を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩 (a) 及びアニオン性界面活性剤 (b) を必須として含有するスラリーを乾燥して調製した生成物を造粒して高嵩密度粒状洗剤組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 石鹼を含有する組成物で結晶性珪酸塩を被覆する工程と、石鹼を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩（a）及びアニオン性界面活性剤（b）を必須として含有するスラリーを調製する工程と、当該スラリーを乾燥して調製した生成物を造粒する工程を含むことを特徴とする高嵩密度粒状洗剤組成物の製造方法。

【請求項2】 石鹼を含有する組成物の重量が、結晶性珪酸塩に対して20～50重量%である請求項1記載の高嵩密度粒状洗剤組成物の製造方法。

【請求項3】 結晶性珪酸塩が下記の組成を有する請求項1又は2記載の高嵩密度粒状洗剤組成物の製造方法。
 $x (M_1O) \cdot y (SiO_2) \cdot z (Me_2O) \cdot w (H_2O)$

〔式中、

M：周期律表のⅠa族元素

Me：周期律表のⅡa族元素、Ⅱb族元素、Ⅲa族元素、Ⅳa族元素又はⅤⅢ族元素から選ばれる少なくとも1種の元素

$y/x = 1.0 \sim 1.8$

$z/x = 0.01 \sim 1.0$

$n/m = 0.5 \sim 2.0$

$w = 0 \sim 20$

を表す。〕

【請求項4】 被覆された結晶性珪酸塩（a）の配合量が最終洗剤組成物中で1～8重量%である請求項1～3の何れか1項記載の高嵩密度粒状洗剤組成物の製造方法。

【請求項5】 アニオン性界面活性剤（b）の配合量が最終洗剤組成物中で20～40重量%である請求項1～4の何れか1項記載の高嵩密度粒状洗剤組成物の製造方法。

【請求項6】 石鹼を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩（a）及びアニオン性界面活性剤（b）を必須として含有することを特徴とする高嵩密度粒状洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高嵩密度粒状洗剤組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 衣料用洗剤は、消費者の生活様式の変化や社会的要請を受けて、製品のコンパクト化、無リン化、生分解性原料の使用等の進展を見せており、その技術開発も基本的な洗浄性能の向上は当然として、それ以外の環境問題、省エネルギー、省資源等を考慮に入れた開発にも注力されている。例えば、製品のコンパクト化においては、1980年代後半に、従来の噴霧乾燥法等により調製された低密度洗剤から、この低密度洗剤を造粒等の種々の方法で、高密度化させた洗剤へと移行して

いった。又、無リン化においては、環境水域の富栄養化の問題から、縮合リン酸塩の配合量は、大幅に削減又は削除されるようになり、現在では、縮合リン酸塩の代わりに特定の結晶構造を有するゼオライトを用いた無リン洗剤が主流を占めるに至っている。

【0003】 一方、当然のことながら、洗浄性能の更なる向上を目指した開発も精力的に行われており、例えば、優れたアルカリ緩衝能及びビルダー能を有する特定の結晶構造を有する結晶性珪酸塩の開発等が挙げられる。しかし、そのような結晶性珪酸塩を配合した高嵩密度洗剤において、水分により結晶性珪酸塩の結晶構造が一部崩壊することにより洗浄力が低下する場合があります。今までは結晶性珪酸塩の組成や配合方法等の制約があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、結晶性珪酸塩を含有する高嵩密度洗剤の調製方法として、以前に特定の粒径を有する結晶性珪酸塩を噴霧乾燥粒子を造粒する際に添加する方法や、特定の組成を有する結晶性珪酸塩をスラリー中に配合する方法を提案したが、これらの方法は、共に結晶性珪酸塩の結晶構造の崩壊を抑制することで、水不溶物の生成や長期に保存した後の洗浄性の低下を抑制することを目的としていた。しかし、これらの方法で得られる洗剤組成物は、所期の洗浄性能においては結晶性珪酸塩の性能を最大限に発揮できるものではなく、洗浄力の向上という面では必ずしも充分なものではなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本研究者らは、上記の問題を解決すべく鋭意研究の結果、（a）石鹼を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩、（b）アニオン性界面活性剤を必須として含有するスラリーを乾燥して調製した生成物を造粒することにより得られる高嵩密度粒状洗剤が、洗浄性能に優れることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、石鹼を含有する組成物で結晶性珪酸塩を被覆する工程と、石鹼を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩（a）及びアニオン性界面活性剤（b）を必須として含有するスラリーを調製する工程と、当該スラリーを乾燥して調製した生成物を造粒する工程を含むことを特徴とする高嵩密度粒状洗剤組成物の製造方法を提供するものである。

【0007】 また、本発明は、石鹼を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩（a）及びアニオン性界面活性剤（b）を必須として含有することを特徴とする高嵩密度粒状洗剤組成物を提供するものである。

【0008】 本発明の製造方法は、石鹼を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩（a）及びアニオン性界面活性剤（b）を必須成分として含有するスラリーを乾燥して調製した生成物を造粒することを特徴し、結晶性珪

酸塩を被覆する石鹼を含有する組成物の重量は、結晶性珪酸塩に対して20～50重量%、且つ、最終洗剤組成物中での石鹼を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩(a)及びアニオン性界面活性剤(b)の配合量が各々1～8重量%、15～30重量%が好ましく、更には本発明に用いられる結晶性珪酸塩は、以下の組成を有するものが好ましい。

【0009】 $x(M_2O) \cdot y(SiO_2) \cdot z(Me_nO_n) \cdot w(H_2O)$

〔式中、

M: 周期律表のIa族元素

Me: 周期律表のIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素又はXIII族元素から選ばれる少なくとも1種の元素

$y/x = 1.0 \sim 1.8$

$z/x = 0.01 \sim 1.0$

$n/m = 0.5 \sim 2.0$

$w = 0 \sim 20$

を表す。〕。

【0010】本発明に用いられる上記一般式で表される結晶性珪酸塩は、0.1重量%分散液において11以上のpHを示し、優れたアルカリ能を示す。また、1リットルのイオン交換水に結晶性珪酸塩0.1g添加した後、3分間攪拌を行い、珪酸塩を十分に溶解もしくは分散させた後の溶液のpHが11以上であり、更にこの溶液に0.1規定の塩酸を添加していきpHが1.0になるまでの量が少なくとも3ml以上であるようなアルカリ緩衝能を示すものである。

【0011】本発明に用いられる結晶性珪酸塩としては、アルカリ金属珪酸塩が好ましく、特に SiO_2/M_2O (但し、Mはアルカリ金属を表す。)が1.0～2.6であるものが用いられる。一方、特開昭60-227895号公報で用いられる結晶性珪酸塩は、 SiO_2/Na_2O 比(S/N比)が1.9～4.0であるが、本発明においてS/N比が2.6を越える珪酸塩は洗浄力が低下し、また1.0以下の場合には、粉末物性が低下する場合があります、注意を要する。

【0012】上記一般式において、Mは周期律表のIa族元素から選ばれ、Ia族元素としてはNa、K等が挙げられる。これらは単独であるいは例えば Na_2O と K_2O とが混合して M_2O 成分を構成していてもよい。Meは周期律表のIIa、IIb、IIIa、IVaまたはVIII族元素から選ばれ、例えばMg、Ca、Zn、Y、Ti、Zr、Fe等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、資源及び安全上の点から好ましくはMg、Caである。また、これらは単独であるいは2種以上混合していてもよく、例えば MgO 、 CaO などが混合して Me_nO_n 成分を構成していてもよい。また、本発明における結晶性珪酸塩においては、水和物であってもよく、この場合の水和量は $w = 0 \sim 20$ の範囲である。

【0013】また、上記一般式において y/x は1.0～1.8であり、好ましくは1.6～1.8である。 y/x が1.0未満では、ケーキング性などの洗剤組成物の粉末物性に悪影響を及ぼす。 y/x が1.8を越えると、洗浄力が低下する。 z/x は0.01～1.0であり、好ましくは0.02～0.9である。 z/x が0.01未満では耐水溶性が不十分であり、1.0を越えるとイオン交換能が低くなり、イオン交換体として不十分である。 x 、 y 、 z は前記の y/x 及び z/x に示されるような関係であれば、特に限定されるものではない。なお、前記のように xM_2O が例えば $x'Na_2O \cdot x''K_2O$ となる場合は、 x は $x' + x''$ となる。このような関係は、 zMe_nO_n 成分が2種以上のものからなる場合における z においても同様である。また、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には0.5、1.0、1.5、2.0の値から選ばれる。

【0014】本発明における結晶性珪酸塩は、前記の一般式に示されるように M_2O 、 SiO_2 、 Me_nO_n の3成分よりなっている。したがって、本発明における結晶性珪酸塩を製造するには、その原料として各成分が必要になるが、本発明においては特に限定されることなく公知の化合物が適宜用いられる。例えば、 M_2O 成分、 Me_nO_n 成分としては、各々の当該元素の単独あるいは複合の酸化物、水酸化物、塩類、当該元素含有鉱物が用いられる。具体的には例えば、 M_2O 成分の原料としては、 $NaOH$ 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 等が、 Me_nO_n 成分の原料としては、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 MgO 、 ZrO_2 、ドロマイト等が挙げられる。 SiO_2 成分としてはケイ石、カオリン、タルク、溶融シリカ、珪酸ソーダ等が用いられる。

【0015】本発明における前記一般式で表される結晶性珪酸塩の調製方法は、目的とする結晶性珪酸塩の x 、 y 、 z の値となるように所定の量比で上記の原料成分を混合し、通常、300～1500℃、好ましくは500～1000℃、さらに好ましくは600～900℃の範囲で焼成して結晶化させる方法が例示される。この場合、加熱温度が300℃未満では結晶化が不十分で耐水溶性に劣り、1500℃を越えると粗大粒子化しイオン交換能が低下する。加熱時間は通常0.1～24時間である。このような焼成は、通常、電気炉、ガス炉等の加熱炉で行う事ができる。

【0016】本発明における前記一般式で表される結晶性珪酸塩は、イオン交換容量として少なくとも100CaCO₃mg/g以上、好ましくは200～600CaCO₃mg/gを有するものである。

【0017】また、水へのSi溶出量は SiO_2 換算で通常110mg/g以下であり、実質的に水に不溶であると

は、試料2gをイオン交換水100g中に加え、25℃で30分攪拌した場合におけるSi溶出量がSiO₂換算で通常110mg/gより少ないものをいうが、本発明においては、100mg/g以下のものが、本効果を満たす上でより好ましい。

【0018】本発明において、前記の組成の結晶性珪酸塩は、それぞれ単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0019】本発明では上記した一般式のような結晶性珪酸塩を用いることで、洗剤スラリーに配合しても好適な洗浄力を得ることができる。

【0020】本発明の製造方法では、結晶性珪酸塩をスラリーに配合するため、結晶性珪酸塩の平均粒径は、例えば100μmまで粉砕する必要はなく、500μmのものでも配合が可能であるが、結晶性珪酸塩の平均粒径は5~100μmが好ましく、特に10~80μmが好ましい。また、結晶性珪酸塩は、粒径125μm以上の粒子の割合が10重量%以下、特に5重量%以下であることが望ましい。

【0021】本発明の製造方法は、石鹼を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩(a)、アニオン性界面活性剤(b)を必須成分とし、必要に応じて配合される任意成分、例えば洗剤ビルダー、硬水軟化剤、再汚染防止剤を含有するスラリーを調製し、公知の方法、例えば、ドラム乾燥、気流乾燥、真空薄膜乾燥で乾燥するか、好ましくは、向流式噴霧乾燥装置等により噴霧乾燥粒子として乾燥洗剤生地を調製する。

【0022】このスラリー中に含有される結晶性珪酸塩は、石鹼を含有する組成物で被覆されているが、その被覆方法は、例えば以下のような方法が挙げられる。振動ミルに結晶性珪酸塩を投入し、粉砕する。この粉砕工程途中で噴霧可能な粘性にする為に融点以上に加熱された脂肪酸を噴霧し、結晶性珪酸塩の表面に付着、展開される。その時、この脂肪酸は結晶性珪酸塩のアルカリ性により、全部或いは一部が石鹼に変化する。石鹼となる脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸等の不飽和脂肪酸が挙げられる。また、ヤシ油、パーム油、オリーブ油、牛脂、魚油等の動物性或いは植物性油脂に由来する脂肪酸を使用することができる。これらは単独でも二種以上を混合して用いてもよい。

【0023】また、結晶性珪酸塩を被覆する組成物の必須成分は石鹼であるが、結晶性珪酸塩の結晶構造がスラリー中の水分によって崩壊されないのに十分な被覆性を維持することが可能な成分を添加することは可能である。この種の添加剤としては、ノニオン性界面活性剤が挙げられ、脂肪酸が結晶性珪酸塩のアルカリ性により、石鹼に変化することを考慮に入れて、例えば、脂肪酸とノニオン性界面活性剤を結晶性珪酸塩の粉砕工程途中で噴霧することで、石鹼を含有する組成物で被覆すること

も可能である。この様なノニオン性界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が挙げられる。具体的には、炭素数10~20、好ましくは炭素数10~16、平均炭素数1.2~1.4の直鎖又は分岐鎖で1級又は2級のアルコールに、エチレンオキサイドを平均付加モル数5~15、好ましくは6~12で付加させたポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。上記記載のポリオキシエチレンアルキルエーテルは、一般にエチレンオキサイド低付加モル数のアルキルエーテルを多量に含有しているが、0~3モル付加物が35重量%以下、好ましくは25重量%以下のものを使用することが望ましい。その他、ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、アルキルグリコシド高級脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられる。これらのノニオン性界面活性剤を1種類のみで添加することも、数種類で添加することも、十分な被覆性を維持することが出来れば、何ら問題はない。また、結晶性珪酸塩は、1粒子ごとに被覆される必要はなく、スラリー中の水分によって結晶構造が崩壊しないように被覆されており、且つ、この後の工程、例えば、乾燥や造粒に影響を及ぼさない程度の凝集体であれば、何ら問題はない。

【0024】この様な方法で調製された結晶性珪酸塩は、石鹼を含有する組成物で被覆されている為、スラリー中で、水分により結晶構造が崩壊することは、殆どないので、洗浄性能の面からはスラリーの水分量を制御する必要はないが、生産面及び製造面を考慮すると、スラリーの水分量は35~50重量%が好ましい。

【0025】また、石鹼を含有する組成物による結晶性珪酸塩への被覆量は、結晶性珪酸塩に対して20~50重量%であり、この被覆量が20重量%未満では、スラリー中において、水分による結晶性珪酸塩の結晶構造が崩壊するのを抑制するのに充分な量ではなく、また50重量%を越えると結晶性珪酸塩の洗濯時における溶出速度が大幅に遅延となり、結晶性珪酸塩のアルカリ緩衝能及びビルダー能が充分に発揮されず、充分な洗浄性が得られない為、共に好ましくない。

【0026】更に、被覆された結晶性珪酸塩(a)の配合量は、最終洗剤組成物中に1~8重量%であり、これが1重量%未満では充分な洗浄性が発揮されず、また8重量%を越えると、そのスラリーを乾燥して調製した生成物の粉末物性が悪化し、その後の造粒行程での生産性が大きく低下する為、共に好ましくない。

【0027】また、被覆された結晶性珪酸塩(a)の平均粒径は50μm以下が好ましく、25μm以下がより好ましい。

【0028】本発明でスラリー中に含有される必須の成

分であるアニオン性界面活性剤 (b) としては、通常、洗剤に配合されるものであれば、いずれも使用でき、限定されない。具体的には、アルキル鎖の炭素数が8~22のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩又はエステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和又は不飽和脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキル又はアルケニルリン酸エステル又はその塩が例示される。

【0029】これらのアニオン性界面活性剤 (b) の最終洗剤組成物中の配合量は20~40重量%であり、この配合量が20重量%未満では、このスラリーから調製された高濃度洗剤の洗浄力が悪く、また40重量%を越えると、スラリーを乾燥して調製した生成物の粘着性が大きく上昇する為、造粒工程での生産性が低下する為、共に好ましくない。

【0030】次いで、石鹸を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩 (a) とアニオン性界面活性剤 (b) を含有するスラリーを乾燥して調製した乾燥粒子を造粒する方法としては、この乾燥粒子を他の洗剤原料と共に堅型あるいは横型の攪拌造粒機に投入して、さらにノニオン性界面活性剤を添加し、攪拌造粒する方法や、噴霧乾燥粒子と他の洗剤原料及びノニオン性界面活性剤をニーダーやリボンミキサー等で混合した後に押し出し成形機で円柱状に圧密成形したり、2本のロールの間を通じてシート状に圧密成形し、これらの圧密成形体をハンマーミルやカッターミルやスピードミル等の粉砕造粒機で粒状化する方法等が挙げられる。

【0031】本発明の高濃度粒状洗剤組成物の製造方法は、上記のように、石鹸を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩 (a) 及びアニオン性界面活性剤 (b) を必須として含有するスラリーを乾燥して調製した生成物を造粒することの特徴とするが、最終洗剤組成物中には、これら必須成分の他に任意の配合成分が含まれるよう、スラリー中や造粒時等の任意の段階で任意成分を添加することができる。任意成分としては、結晶性あるいは非晶性アルミノ珪酸塩、無水マレイン酸とアクリル酸又はオレフィンとのコポリマー等のビルダー、ニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩、クエン酸塩等の硬水軟化剤、カルボキシメチルセルコース等の再汚染防止剤、プロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ、リパーゼ等の酵素、亜硫酸塩等の還元剤、過炭酸ソーダ、過硫酸ソーダ等の漂白剤、蛍光増白剤、香料等の洗剤常用成分が挙げられる。

【0032】本発明の高濃度粒状洗剤組成物は、石鹸を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩 (a) 及びアニオン性界面活性剤を必須として含有し、結晶性珪酸塩が水分の影響により崩壊しにくく、良好な洗浄力を示

す。

【0033】

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0034】実施例1

<石鹸を含有する組成物で被覆された結晶性珪酸塩の調製方法>結晶性珪酸塩をH B-O型振動ミル〔中央化工(株)製〕に投入し、一定時間粉碎している間に、結晶性珪酸塩に対して重量比で30重量%に当たる脂肪酸、ノニオン性界面活性剤及びポリエチレングリコールの混合物(以下、被覆剤組成物という場合もある)を噴霧する。結晶性珪酸塩のアルカリ性により、脂肪酸は全部、或いは一部が石鹸に変化し、その結果、この工程中で粉碎された結晶性珪酸塩は、石鹸を含有する組成物で被覆される。また、結晶性珪酸塩に対する被覆剤組成物の量を変化させて、表1に示すような組成となるように種々の被覆結晶性珪酸塩を得た。

【0035】⑥被覆剤組成物の組成

①牛脂(C_{18})脂肪酸

②ノニオン性界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキル基の平均炭素数12、エチレンオキサイドの平均付加モル数8.5)

③ポリエチレングリコール(平均分子量8000)

①/②/③=35/55/10(重量比)。

【0036】<高濃度粒状洗剤組成物の調製>表1の組成物No. 1は、次の方法で調製した。表1に示す成分のうち、ノニオン性界面活性剤配合量の50%分、結晶性アルミノ珪酸塩配合量の60%分及び酵素の全配合量を除く成分から、含水率45重量%のスラリーを調製し、それを向流式噴霧乾燥装置で噴霧乾燥して粉末粒子を得る。次に、この噴霧乾燥して調製した乾燥粒子をハイスピードミキサー(攪拌転動造粒機、深江工業株式会社製)に投入し、結晶性アルミノ珪酸塩配合量の20%分及び残りのノニオン性界面活性剤50%分を加えて造粒し、更に、結晶性アルミノ珪酸塩配合量の30%分を加えて造粒する。この様にして得られた粉末に残りの結晶性アルミノ珪酸塩と酵素の全配合量を乾式混合することで、高濃度粒状洗剤組成物を調製した。その他の組成物についても上記スキームに従い、各配合割合をもって高濃度粒状洗剤組成物を調製した。

【0037】<洗浄力試験>上記で得られた洗剤組成物を用いて以下の条件で洗浄試験を行った。その結果を表1に示す。

(人工汚染布の調製) 下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーターを用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量 $58\text{ cm}^3/\text{cm}^2$ 、塗布速度 1.0 m/min 、乾燥温

度100℃、乾燥時間1分で行った。布は木綿金巾2003布（谷頭商店製、10cm×10cm）を使用した。

〔人工汚染液の組成〕

ラウリン酸	0.44重量%
ミリスチン酸	3.09重量%
ペンタデカン酸	2.31重量%
パルミチン酸	6.18重量%
ヘプタデカン酸	0.44重量%
ステアリン酸	1.57重量%
オレイン酸	7.75重量%
トリオレイン酸	13.06重量%
パルミチン酸n-ヘキサデシル	2.18重量%
スクアレン	6.53重量%
卵白レシチン液晶物	1.94重量%
鹿沼赤土	8.11重量%
カーボンブラック	0.01重量%

* 水道水

バランス。

【0038】（洗浄条件及び評価方法）評価用洗剤水溶液1リットルに、上記で作成した10cm×10cmの人工汚染布を5枚入れ、ターボトメーターにて回転数100rpmで洗浄した。洗浄条件は次の通りである。

- ・洗濯時間 10分
- ・洗剤濃度 0.067%
- ・水の硬度 4°DH
- ・水温 20℃
- ・すすぎ 水道水にて5分間

洗浄力は、汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の550nmにおける反射率を自記色彩計（島津製作所製）にて測定し、次式によって洗浄率（%）を求め、5枚の測定平均値を洗浄力として示した。

【0039】

【数1】

$$\text{洗浄率 (\%)} = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

【0040】

※ ※ 【表1】

成分 (重量%)	組 成 物 No							
	1	2	3	4	5	6	7	8
LAS-Na塩	24.0	24.0	24.0	14.0	24.0	24.0	24.0	24.0
AS-Na塩	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
α-SFE-Na塩	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0
石 鹼	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ノニオン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
結晶性珪酸塩	3.0	5.0	7.0	5.0	0.0	3.0	5.0	5.0
被覆剤組成物	0.9	1.5	2.1	1.5	0.0	0.0	0.5	3.0
非晶性珪酸塩	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
結晶性アルミノ珪酸塩	22.6	20.0	17.4	20.0	26.5	23.5	21.0	18.5
マレイン酸コポリマー	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
炭酸ナトリウム	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
炭酸カリウム	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫酸ナトリウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリエチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酵 素	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
螢 光 染 料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
洗 浄 率 (%)	72.1	74.2	75.5	73.0	66.7	68.0	69.5	68.4

【0041】（注）

ルホン酸ナトリウム

・LAS-Na塩：直鎖アルキル(C₁₂₋₁₃)ベンゼンス

50

・AS-Na塩：アルキル硫酸ナトリウム(C₁₂アルコ

ール50%及びC₁₂アルコール50%の混合アルコールの硫酸化物)

・ α -SFE-Na塩:アルキル基の炭素数14~16の α -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム

・石鹸:牛脂(C₁₈₋₂₂)脂肪酸ナトリウム

・ノニオン:ポリオキシエチレンアルキルエーテル〔ドバノール23(三菱油化製)にエチレンオキシドを平均8モル付加させたもの〕

・結晶性珪酸塩: $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zMe_2O \cdot wH_2O$, $x=1$, $y=1.8$, $z=0.02$, $w=0$, 10
M=K及びNa且つK/Na=0.03, Me=Mg及びCa且つMg/Ca=0.01, 平均粒径=20 μ m*

*・非晶性珪酸塩:1号珪酸ナトリウム〔東曹産業(株)製、固形分44%〕

・マレイン酸コポリマー:マレイン酸/アクリル酸=30/70(モル比)、平均分子量60000、中和度70%のナトリウム塩

・ポリエチレングリコール:平均分子量10000

・蛍光染料:チノパールCBS-X(チバガイギー社製)とホワイトテックスSA〔住友化学工業(株)製〕とを1/1(重量比)で配合

・酵素:セルラーゼK(特開昭63-264699号公報記載)1.0重量%及びAPI-21〔昭和電工(株)製〕1.0重量%

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁸

C11D 17/06

識別記号

F1

C11D 17/06